

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

AA

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C22C 1/04, H01G 9/042		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/37249
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. August 1998 (27.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00699		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Februar 1998 (09.02.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 06 414.0 19. Februar 1997 (19.02.97) DE 197 06 415.9 19. Februar 1997 (19.02.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, D-38642 Goslar (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht	
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Rüdiger [DE/DE]; Am Heiligenberg 8, D-38690 Vienenburg (DE). REICHERT, Karlheinz [DE/DE]; Am Stadtfeld 43, D-38304 Wolfenbüttel (DE). BIERMANN, Heike [DE/DE]; Rembrandtring 44 b, D-38228 Salzgitter (DE). LÖFFELHOLZ, Josua [DE/DE]; Zum Sägemühlenfeld 22, D-38685 Langelsheim (DE). BREITHAUPT, Detlef [DE/DE]; Mühlenweg 18, D-38259 Salzgitter (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; Bayer AG, D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: TANTALUM POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME POWDER AND SINTERED ANODES OBTAINED FROM IT			
(54) Bezeichnung: TANTALPULVER, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG, SOWIE DARAUS ERHÄLTICHE SINTERANODEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to tantalum powders poor in alkali and fluorine having a primary particle size of between 150 and 300 nm and a secondary particle size, defined by sintering of the primary particles, of more than 5 µm. By sintering said tantalum powders at 1,200 °C for 10 minutes and forming them at 16 V, capacitors can be obtained having a specific charge of between 80,000 and 120,000 µFV/g at a residual current of less than 5 nA/µFV.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es werden alkali- und fluorarme Tantalpulver mit einer Primärteilchengröße von 150 bis 300 nm und einer durch Versinterung der Primärteilchen definierten Sekundärteilchengröße von oberhalb 5 µm beschrieben, aus denen durch Versinterung bei 1 200 °C über 10 min und Formierung bei 16 V Kondensatoren mit einer spezifischen Ladung von 80 000 bis 120 000 µFV/g bei einem Reststrom von weniger als 5 nA/µFV erhältlich sind.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Tantalpulver, Verfahren zu seiner Herstellung, sowie daraus erhältliche Sinteranoden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tantalpulver, aus dem Tantalpulver erhältliche gepreßte und gesinterte Anoden, sowie Verfahren zur Herstellung von Tantalpulvern.

Metallisches Tantalpulver wird üblicherweise hergestellt durch Reduktion von K_2TaF_7 mittels Natrium. Die physikalischen Eigenschaften von Tantalpulvern, wie z.B. die Korngröße oder spezifische Oberfläche, werden durch Zugabe von Inertsalzen, wie KCl, NaCl, KF, NaF kontrolliert. Mit steigendem Anteil an Inertsalzen verfeinert sich das resultierende Tantalpulver, d.h. es vergrößert sich somit die resultierende Metalloberfläche. Der Durchsatz an Tantal-Metall in der Reduktion nimmt jedoch entsprechend der zunehmenden Inertsalzkonzentration ab.

Nach dem Auswaschen der Salze wird das Tantalpulver getrocknet und zur weiteren Reinigung einer Hochtemperaturbehandlung im Vakuum oder in Inertgasatmosphäre unterzogen. Bei diesem Agglomerierschritt wird die spezifische Oberfläche signifikant reduziert und der Sauerstoff-Gehalt des Pulvers deutlich erhöht. Dieser wird durch Temperaturbehandlungen mittels reduzierend wirkender Metalle, insbesondere Magnesium, wieder abgebaut. Eine weitere leichte Reduzierung der Oberfläche ist die Folge dieser reduzierenden Agglomeration. Zur Optimierung der elektrischen Eigenschaften der aus diesen Tantalpulvern hergestellten Kondensatoren werden die Tantalpulver mit Phosphor- und/oder Bor-haltigen Dotierungsmitteln versetzt.

Die elektrischen Eigenschaften von Tantalpulvern, wie die spezifische Ladung oder der Reststrom, werden an einer gepreßten, gesinterten und anschließend anodisch oxidierten, d.h. formierten Anode getestet. Die spezifische Ladung, ausgedrückt in $\mu FV/g$, ist ein Maß für die im Kondensator erzielbare Kapazität. Sie verhält sich direkt proportional zur Metalloberfläche. Der Reststrom, ausgedrückt in $nA/\mu FV$, ist ein Indikator dafür, wie gut ein Kondensator seine Ladung hält.

Bei der üblicherweise technisch durchgeführten Natrium-Reduktion von K_2TaF_7 in der Salzschnmelze werden Kondensatorpulver mit spezifischen Ladungen von 18.000

- bis 70.000 $\mu\text{FV/g}$ wirtschaftlich hergestellt. Zur Erzielung der für hochkapazitive Kondensatoren erforderlichen Tantalpulver mit kleiner Primärteilchengröße ist es erforderlich, die Natrium-Reduktion von K_2TaF_7 in größerer Verdünnung (Verdünnungssalze KCl , KF , NaCl) durchzuführen, die zu kleineren Agglomeraten führt (Sekundärteilchengröße 1 bis 5 μm , bei Primärteilchengrößen von etwa 0,3 μm). Die geringe Abmessung der Agglomerate macht es erforderlich, die Tantalpulver thermisch zu agglomerieren (Vorsintern), wobei einerseits unerwünschte Verunreinigungen entfernt werden und andererseits aber die spezifische Oberfläche wieder reduziert wird. Die bisher bekannt gewordenen höchstkapazitiven Tantal-Kondensatorpulver werden in der DE 195 36 013 A1 beschrieben. In den daraus hergestellten gesinterten Anoden werden unter Verzicht auf den sonst üblichen thermischen Agglomerierschritt spezifische Ladungen bis 91.810 $\mu\text{FV/g}$ erreicht. Diese Tantalpulver weisen störende Verunreinigungen, wie z.B. Fluorid, in Konzentrationen >100 ppm auf. Ein Teil des hohen Fluorid-Gehaltes wird beim Sintern der Anoden abgebaut. Die dabei freigesetzten Fluoride verursachen in den Sinteröfen thermische Korrosion. So weist ein Tantalpulver, welches nach dem Beispiel 6 aus DE 195 36 013 A1 hergestellt wurde, einen F-Gehalt von 460 ppm und einen Mg-Gehalt von 200 ppm auf. Ein weiterer Nachteil sind die hohen Restströme der daraus hergestellten Sinteranoden.
- Die Restströme lassen sich bekanntermaßen durch Dotierung mit Stickstoff oder Kombinationen von Stickstoff mit anderen Elementen wie Kohlenstoff oder Schwefel bei mittel- und niedrigkapazitiven Pulvern mit spezifischen Ladungen $<30\,000$ $\mu\text{FV/g}$ verbessern. Dies ist in den US-A 3 427 132, US-A 3 825 802, US-A 3 984 208, US-A 4 154 609 und US-A 4 544 403 beschrieben.
- Dabei wird die Stickstoffdotierung zur Senkung des Sauerstoffgehalts der Pulver, Erhöhung der Zuverlässigkeit oder Reststromverbesserung benutzt.
- In der US-A 187 598 wird darüber hinaus ein Verfahren beschrieben, welches nach der Desoxidation zu einer Oberflächennitridierung bei Temperaturen von unter 500°C mit Stickstoff-Gehalten $<1\,000$ ppm und einer Reststromverbesserung von bis zu 30 % führt. Diese Methode ist jedoch ungeeignet zur Dotierung höherer Stick-

stoff-Gehalte, da bei einer Temperatur oberhalb über 500°C eine unkontrollierte Umsetzung des Ta-Pulvers zu Tantalnitrid erfolgt.

5 In der US-A 5 448 447 wird ein Verfahren beschrieben, wobei die Nitridierung durch Stickstoffgas oder Magnesiumnitrid durchgeführt wird, welches aber auch die Dotierung höherer Gehalte zuläßt. Dieses Verfahren der Nitrierung weist den Nachteil auf, daß mit einer luftempfindlichen Substanz, mit schwankenden Stickstoff-Gehalten gearbeitet werden muß, und daher eine genaue Einstellung eines bestimmten Stickstoffniveaus nur schwer reproduzierbar durchgeführt werden kann. In der JP-A 231
10 644 wird die Nitridierung mit Ammoniak bei Temperaturen von 1 100°C offenbart.

All diese Verfahren beschränken sich jedoch auf Pulver mit Kapazitäten von max. 30 000 $\mu\text{FV/g}$ und Anwendungen für hohe Arbeitsspannungen $>16\text{V}$ (Formierspannung $>70\text{V}$). Nitridierte Pulver mit Kapazitäten $>30\,000\ \mu\text{FV/g}$ sind bisher nicht
15 bekannt geworden.

Ein Grund dafür liegt darin, daß die beschriebenen Verfahren den Nachteil aufweisen, daß durch die schwer kontrollierbare exotherme Reaktion von Stickstoff- oder Stickstoff-haltigen Gasen wie Ammoniak höhere Stickstoffgehalte als 500 ppm bei
20 feinen, oberflächenaktiveren Ta-Pulvern ($\text{BET} >1,5$, Kapazitäten $>30\,000\ \mu\text{FV/g}$) nicht homogen eingebracht werden können. Es kommt zu einem unkontrollierten Durchgehen der Reaktion, wie in der US-A 187 598 beschrieben. Darüber hinaus weisen alle diese Verfahren den Nachteil auf, daß ein zusätzlicher Verfahrensschritt zur Nitridierung notwendig ist.

25 Sehr feinteilige Pulver werden durch Gasphasenreduktion von TaCl_5 mit Wasserstoff gewonnen. Dabei werden nicht mehr fließfähige im wesentlichen diskrete Pulver erhalten. Aufgrund der technisch schwierigen Verarbeitbarkeit haben diese Pulver keinen Eingang in die Kondensatortechnologie gefunden.

30 Aufgabe der Erfindung ist ein Tantal-Pulver bereitzustellen, das die genannten Nachteile nicht aufweist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereit-

stellung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung von höchstkapazitiven Tantal-Pulvern.

5 Dabei verfolgt die vorliegende Erfindung den bereits in der DE-A 31 30 392 offenbarten Ansatz der schonenden reduzierenden Agglomerierung weiter, nach dem durch eine schonende Temperaturbehandlung unter Mitwirkung von reduzierenden Metallen sowohl ein Abbau der Sauerstoffgehalte als auch eine Agglomerierung (Vorversinterung) ohne wesentliche Primärkornvergrößerung erzielt werden kann.

10 Es wurde nun gefunden, daß durch Einsatz von Wasserstoff als chemisch wirksames Agens vor oder während der reduzierenden Agglomerierung bereits bei niedriger Temperatur Agglomerate (Sinteraggregate) erzeugt werden können, die ausreichend stabil sind und frei von kritischen Verunreinigungen, wie z.B. Fluor, sind und sich daher für die Kondensatorherstellung eignen.

15 Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung reiner agglomerierter Tantalpulver für Kondensatoren, mittels thermischer Agglomerierung von Ausgangstantalpulvern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die thermische Agglomerierung in Gegenwart von Wasserstoff bei Temperaturen von 600 bis 1 000°C, vorzugsweise unterhalb 950°C, durchgeführt wird.

20 Als Tantalpulver wird vorzugsweise ein durch Reduktion mit metallischem Natrium aus Kaliumheptafluorotantalat in einer Alkalihalogenidschmelze und anschließendem Auswaschen der Salze hergestelltes Pulver eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung gemäß US-A 5 442 978 durch schrittweise Zuführung von Natrium zu der bei da. 1 000°C gehaltenen Salzschmelze, die Tantalpentafluorid enthält. Das dabei entstehende Tantalpulver besteht aus sehr feinteiligen Primärkörnern von 100 bis 400 nm Durchmesser (ermittelt durch visuelle Auswertung von REM-Aufnahmen), die zu Agglomeraten von 1 bis 5 µm Durchmesser versintert sind. Die nach BET (Quantasorb 3-Punkt) ermittelte spezifische Oberfläche liegt bei 1,4 bis 3,5 m²/g. Zur
30 vorläufigen Charakterisierung wird ferner häufig ein Teilchengrößenwert von 0,3 bis 0,4 µm FSSS (nach Fischer Sub Sieve Sizer) angegeben.

Dieses Tantalpulver enthält noch Fluor in Mengen von oberhalb 500 ppm bis etwa 1 000 ppm.

- 5 Das Rohtantalpulver wird nun erfindungsgemäß einer chemisch aktivierten Agglomeration unter Einwirkung von Wasserstoff unterzogen. Dabei tritt eine teilweise Versinterung des Pulvers bei gleichzeitigem Abbau der Verunreinigungsgehalte, insbesondere des Fluors ein.
- 10 Der Wasserstoff kann erfindungsgemäß in Form einer Wasserstoff-haltigen Inertgasatmosphäre, vorzugsweise einer reinen Wasserstoffatmosphäre bereitgestellt werden. Erfindungsgemäß weiter bevorzugt ist es, den Wasserstoff in Form von unter den Bedingungen der thermischen Agglomeration Wasserstoff abspaltenden Sauerstofffreien Verbindungen zur Verfügung zu stellen. Bevorzugte Wasserstoff abspaltende
- 15 Verbindungen sind Ammoniumsalze, insbesondere Ammoniumchlorid, und Erdalkalihydride wie Calciumhydrid und Magnesiumhydrid.

- Besonders bevorzugt sind Ammoniumsalze, insbesondere Ammoniumchlorid, denn sie erzielen zwei günstige Effekte zugleich, nämlich zum einen Bereitstellung des sinter-
- 20 aktivierenden Wasserstoffs und zum anderen die Bereitstellung des reststromverbessernden Dotiermittels Stickstoff, der in das Tantalmetall eindiffundiert und darin verbleibt.

- Im Falle des Einsatzes von Wasserstoff abspaltenden Verbindungen kann die Temperatur bei der thermischen Behandlung vorteilhaft unterhalb 900°C liegen, besonders
- 25 vorteilhaft im Bereich zwischen 750 und 850°C, wogegen im Falle des Einsatzes von Wasserstoffgas ein höherer Temperaturbereich zwischen 900 und 950°C bevorzugt ist.

- 30 Vorteilhaft wird die chemisch aktivierte Agglomeration bei gleichzeitiger Anwesenheit reduzierend wirkender Metallspäne, insbesondere Magnesiumspäne, durchgeführt.

Im Anschluß an die thermische Behandlung werden die hochreaktiven Pulver durch allmählichen Luftzutritt passiviert.

- 5 Vor und/oder nach der chemisch aktivierten Agglomerierung werden vorteilhaft noch eine oder mehrere Behandlungen zur Phosphordotierung in an sich bekannter Weise durchgeführt. Hierzu wird das Pulver mit Phosphatlösung versetzt und getrocknet. Die weitere Temperaturbehandlung kann in an sich bekannter Weise reduzierend in Gegenwart von Magnesiumspänen erfolgen, so daß ein Eindiffundieren von Sauerstoff
10 in die Pulverteilchen während dieser Temperaturbehandlung verhindert wird. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die reduzierende Temperaturbehandlung bei Temperaturen nicht über 870°C, vorzugsweise nicht über 850°C durchgeführt.

- In einer verbesserten Ausführungsform wird vor der chemisch aktivierten Agglomerierung das rohe Tantal-Primärpulver einer Naßverdichtung unterzogen. Das geschieht
15 vorteilhaft in der Weise, daß das nach dem Waschen noch feucht vorliegende Primärpulver auf einer Schale auf einen solchen Wassergehalt eingestellt wird, daß das Pulver-Wassergemisch durch Vibration in eine thixotrope Masse verwandelt wird. Alternativ kann auch bereits getrocknetes Primärpulver neu mit Wasser angeteigt und
20 durch Vibration in den thixotropen Zustand versetzt werden. Der dafür erforderliche Wassergehalt des Pulver-Wassergemisches liegt in der Regel bei ca. 25 Gew.-%. Das Material wird getrocknet und die erhaltenen kompakten Schollen aus verdichtetem Primärpulver werden entweder so kompakt wie sie vorliegen oder in nur grob zerkleinerter Form oder auch bereits auf die Endkörnung des herzustellenden Tantal-
25 Kondensatorpulvers (z.B. <400µm) gemahlen und chemisch aktiv agglomeriert. Die weiteren Verfahrensschritte, wie Dotierung und reduktive Agglomerierung bei niedriger Temperatur bleiben unverändert gegenüber der zuvor beschriebenen Ausführungsform. Diese verbesserte Ausführungsform hat hauptsächlich eine Erhöhung des Schüttgewichtes und eine Verbesserung der Fließfähigkeit zur Folge. Die Naßverdichtung kann auch mittels einer wäßrigen Lösung von Ammoniumphosphat erfolgen,
30 wenn eine anfängliche Phosphordotierung beabsichtigt ist, oder einer Lösung von Ammoniumchlorid zur Stickstoffdotierung erfolgen.

Erfindungsgemäß werden Tantalpulver erhalten, die außerordentlich gute Eigenschaften in Bezug auf deren Verarbeitung zu Kondensatoren als auch in Bezug auf die erzielbaren elektrischen Eigenschaften der daraus herstellbaren Kondensatoren aufweisen.

Die Fließfähigkeit der Pulver liegt typischerweise zwischen 0,3 und 1 g/sec, gemessen beim Durchgang durch einen vibrierenden Trichter mit einem Öffnungswinkel von 60° und einem Auslaß von 3,9 mm Durchmesser.

Der Fluorgehalt liegt unterhalb 200 ppm, vorzugsweise unterhalb 60 ppm, so daß die Korrosion der Apparate bei der Sinterung der Kondensatoranoden in Grenzen gehalten wird und ein negativer Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften vermieden wird.

Hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Pulver dadurch gekennzeichnet, daß aus ihnen nach Verpressen bei einer Preßdichte von 5 g/cm³ und durch Versinterung bei 1 200°C über 10 min und Formierung bei einer Spannung von 16 Volt Sinteranoden erhältlich sind mit einer spezifischen Ladung von 80 000 bis 120 000 µFV/g, vorzugsweise oberhalb 90 000, insbesondere bevorzugt oberhalb 100 000 µFV/g, bei einem Reststrom von weniger als 5 nA/µFV, bevorzugt weniger als 3 nA/µFV, weiter bevorzugt weniger als 1,5 nA/µFV, ganz besonders bevorzugt weniger als 1 nA/µFV. Derartige Pulver werden durch die Erfindung erstmals zur Verfügung gestellt.

Nach vorläufigen Ergebnissen scheint es, daß die geringsten Restströme unterhalb 1 nA/µFV dann erhalten werden, wenn unter Inkaufnahme von Fluorgehalten bis 200 ppm die chemisch aktivierte Agglomeration mit Wasserstoff absaltenden Stickstoff-Verbindungen durchgeführt wird und eine Stickstoffdotierung erfolgt, so daß die Pulver Stickstoffgehalte 2 000 bis 12 000 ppm betragen.

Hinsichtlich ihrer Struktur sind die erfindungsgemäßen Tantalpulver dadurch charakterisiert, daß sie fluor- und alkaliarm sind, eine nach FSSS bestimmte Teilchengröße

von 0,35 bis 1 μm , bevorzugt 0,4 bis 0,65 μm , bei einer spezifischen Oberfläche nach BET von 1,4 bis 3 m^2/g aufweisen.

5 Nach einer anderen Charakterisierung weisen die erfindungsgemäßen fluor- und alkaliarmen Tantalpulver eine durch visuelle Auswertung von REM-Aufnahmen bestimmte Primärteilchengröße von 100 bis 400 nm, die zu Sekundärteilchen mit einer mittleren Größe von oberhalb 5 μm , ermittelt als Mastersizer D-50-Wert (ASTM-B-288), versintert sind. Bevorzugt liegen die Sekundärteilchengrößen (D 50) 10 der versinterten Primärteilchen oberhalb 7 μm , insbesondere bevorzugt zwischen 8 und 13 μm .

Dabei wurden die Pulver vor der Bestimmung der Teilchengröße nach Mastersizer einer desagglomerierenden Ultraschallbehandlung über 5 min unterzogen, um größere Agglomerate mit unzureichender Sinterbindung zu trennen.

15 Die ohne desagglomerierende Ultraschall-Behandlung gemessenen Mastersizer-D-50-Werte liegen typischerweise zwischen 40 und 180 μm bzw. zwischen 40 und 100 μm , je nachdem, ob die Pulver durch ein Sieb der Maschenweite 400 μ oder 220 μ gesiebt wurden.

20 Die erfindungsgemäßen Tantalpulver weisen bevorzugt Phosphorgehalte von 50 bis 1500 ppm, besonders bevorzugt bis 300 ppm, insbesondere bevorzugt 100 bis 200 ppm auf.

25 Weiter bevorzugte Tantalpulver weisen Stickstoffgehalte von 300 bis 15 000 ppm, besonders bevorzugt 1 000 bis 12 000 ppm auf.

Der Sauerstoffgehalt der erfindungsgemäßen Pulver liegt im Bereich von 3 000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ Oberfläche, d.h. zwischen 3 000 und 10 000 ppm, vorzugsweise 4 000 bis 6 000 ppm.

30 Die Alkaliegehalte sind unterhalb 50 ppm, Erdalkaliegehalte unterhalb 200 ppm, vorzugsweise unterhalb 100 ppm, Kohlenstoff unterhalb 100 ppm.

Beispiele**Beispiel 1**

5 Ein Tantal-Primärpulver wurde ausgehend von einer Mischung aus 25 kg K_2TaF_7 ,
 75 kg KCl, 75 kg KF, 1 kg eines hochfeinen Tantalpulvers und 140 g Na_2SO_4 in einer
 INCONEL-Retorte, durch inkrementweise Zugabe von Natrium bei einer Temperatur
 von ca. 900°C hergestellt, wie sie in der US-A 5 442 978 beschreiben ist. Das Tantal-
 Primärpulver wurde aus der erkalteten und zerkleinerten Reaktionsmischung durch
 10 Waschen mit schwach angesäuertem Wasser isoliert, wobei abschließend noch eine
 reinigende Behandlung mit einer Waschlösung durchgeführt wurde, die Flußsäure und
 Wasserstoffperoxid enthielt. Das so erhaltene Tantal-Primärpulver wies folgende
 Parameter auf:

15	Durchschnittliche Korngröße mittels Fisher Sub Sieve Sizer (FSSS)	0,35 μm
	Spez. Oberfläche nach BET (Quantasorb 3-Punkt)	2,42 m^2/g
	Sauerstoff	7 230 ppm
	Fluor	720 ppm

20 1. Schritt: chemisch aktivierte Agglomerierung
 180 g des Tantal-Primärpulvers wurden in ein mit Tantalblech ausgekleidetes Stahl-
 schiffchen eingebracht. Die Schichthöhe des Tantalpulvers betrug 25 mm. Das Schiff-
 chen wurde in einem Rohr aus temperaturbeständigem Stahl untergebracht, das dann
 mit Argon gespült wurde, so daß die Atmosphäre im Rohr und in den Poren des Pul-
 25 vers luftfrei war und nur noch aus dem Inertgas bestand. Dann wurde das Rohr mit
 dem beladenen Schiffchen bei weiterströmendem Argon in einem vorgeheizten Röh-
 renofen eingelegt und auf 950°C erhitzt. Dann wurde anstelle von Argon Wasserstoff
 durch das Rohr über das Pulver geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasser-
 stoffs betrug ca. 1 cm/sec, bezogen auf das leere und kalte Rohr. Nach Ablauf von 1
 30 Stunde wurde anstatt Wasserstoff wieder Argon über das Material geleitet und abge-
 kühlt. Danach wurden kleine Eintrittsöffnungen an den Enden des Rohres geöffnet, so

daß über den Zeitraum von etwa 18 Stunden allmählich Luft eindrang und die Passivierung des Materials erfolgte.

Die wichtigsten Daten des entfluoridierten Tantal-Primärpulvers sind:

5

Durchschnittliche Korngröße mittels FSSS	0,44 µm
Spez. Oberfläche nach BET (Quantasorb 3-Punkt)	2,3 m ² /g
Sauerstoffgehalt	11000 ppm
Fluorgehalt	120 ppm

10

2. Schritt: Erste Dotierung mit 50 ppm Phosphor

150 g des Materials aus Schritt 1 wurden mit 7,5 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt, die 1 mg Phosphor pro ml enthielt. Anschließend wurde bei 45°C getrocknet, <220 µm gesiebt und homogen gemischt.

15

3. Schritt: Reduzierende Agglomeration

150 g des mit 50 ppm P dotierten Tantal-Primärpulvers aus Schritt 2 wurden mit 4,95 g Magnesiumspänen (= 2-fach stöchiometrische Menge) gemischt und im abgedeckten Tantaltiegel in einer Retorte unter Argonatmosphäre für 2 Stunden auf 850°C gebracht. Nach dem Abkühlen wurde durch langsames Eindringenlassen von Luft die Passivierung vollzogen.

20

4. Schritt: Säurelaugung

Die Magnesiumrückstände wurden aus dem Material mit 0,6 l Säure, enthaltend 8 Gew.-% H₂SO₄ und 1,8 Gew.-% H₂O₂ herausgelaugt. Nach 10 min Aufrühren des Pulvers in dieser Säure wurde es durch Dekantieren und Abnutschen mit entmineralisierten Wasser säurefrei gewaschen.

25

5. Schritt: Zweite Dotierung zur Erhöhung des P-Gehaltes um 100 ppm auf 150 ppm

Das noch nutschenfeuchte Material wurde mit 15 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung mit 1 mg P/ml benetzt und bei 45°C getrocknet. Das Material

30

wurde $<220\ \mu\text{m}$ gesiebt und homogen gemischt. Es wurde als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 1.

5 **Beispiel 2** (Fortsetzung von Beispiel 1)

100 g des in Beispiel 1 erhaltenen Produktes (Probe 1) wurden einer erneuten reduzierenden Agglomerierung bei 850°C für 2 Stunden mit der 2-fach stöchiometrischen Magnesium-Menge (= 1,86 g Magnesium auf 100 g Material) unterzogen.

10 Die Laugung erfolgte mit 0,22 l Säure wie im Beispiel 1. Das säurefrei gewaschene Material wurde bei 45°C getrocknet und danach $<220\ \mu\text{m}$ abgesiebt und homogen gemischt. Es wurde als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 1.

Beispiel 3

15

Als Ausgangsmaterial diente wieder ein Tantal-Primärpulver, das wie in Beispiel 1 angegeben hergestellt wurde. Die wichtigsten Daten dieses Materials sind:

	Durchschnittliche Korngröße mittels Fisher Sub Sieve Sizer (FSSS)	0,34 μm
20	Spez. Oberfläche nach BET (Quantasorb 3-Punkt)	2,35 m^2/g
	Sauerstoff	7230 ppm
	Fluor	740 ppm

1. Schritt: Chemisch aktivierte Agglomerierung

25 180 g des Tantal-Primärpulvers wurden apparativ wie im Beispiel 1 in einem Stahlschiffchen im Stahlrohr bei 950°C 1 Stunde mit Wasserstoff behandelt und danach durch allmählichen Luftzutritt passiviert. Die wichtigsten Daten des so erhaltenen Materials sind:

30	Sauerstoffgehalt	12000 ppm
	Fluorgehalt	181 ppm

2. Schritt: Erste Dotierung mit 100 ppm Phosphor

150 g des Materials aus Schritt 1 wurden mit 15 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt, die 1 mg Phosphor pro ml enthielt. Anschließend wurde das Material bei 45°C getrocknet, <220 µm gesiebt und homogen gemischt.

5

3. Schritt: Reduzierende Agglomeration

150 g des mit 100 ppm P dotierten Tantal-Primärpulvers wurden mit 5,4 g Magnesiumspänen (2-fach stöchiometrischer Menge) gemischt und apparativ wie im Beispiel 1 für 2 Stunden bei 800°C desoxidiert und danach durch langsamen Lufzutritt passiviert.

10

4. Schritt: Säurelaugung

Die Magnesiumrückstände wurden mit 0,65 l Säure wie im Beispiel 1 beschrieben, herausgelaugt, und das Material wurde säurefrei gewaschen.

15

5. Schritt: Zweite Dotierung zur Erhöhung des Phosphorgehaltes von 100 auf 150 ppm

Das nutschenfeuchte Material wurde mit 7,5 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung mit 1 mg P/ml benetzt und bei 45°C getrocknet, <220 µm gesiebt und homogen gemischt. Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme dieses Pulvers in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Die daraus erkennbare Primärteilchengröße liegt unterhalb 300 nm. Der Mastersizer-D-50-Wert wurde zu 48 µm ermittelt. Nach 5-minütiger Desagglomeration mit Ultraschall beträgt dieser Wert noch 5,32 µm. Es wurde als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 2.

20

25

Beispiel 4

Als Ausgangsmaterial diente ein Tantal-Primärpulver, das dem des in Beispiel 3 verwendeten entspricht. Dabei wurde die abschließende Waschung nur mit Wasserstoffperoxid-haltigem Waschwasser durchgeführt. Die wichtigsten Daten dieses Primärpulvers sind:

30

Durchschnittliche Korngröße mittels Fisher Sub Sieve Sizer (FSSS)	0,35 μm
Spez. Oberfläche nach BET (Quantasorb 3-Punkt)	2,42 m^2/g
Sauerstoff	8000 ppm
Fluor	186 ppm

5

1. Schritt: Erste Dotierung auf 100 ppm P

1 kg des Tantal-Primärpulvers wurde mit 100 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt, die 1 mg Phosphor pro ml enthielt. Anschließend wurde das Material bei 45°C getrocknet, <220 μm gesiebt und homogen gemischt.

10

2. Schritt: Chemisch aktivierte Agglomeration

Das mit 100 ppm P dotierte Tantal-Primärpulver wurde mit 24 g Magnesiumspänen gemischt und im abgedeckten Tantaltiegel in einer Retorte unter Argonatmosphäre 2 Stunden auf 800°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde durch langsames Eindringen von Luft die Passivierung vollzogen.

15

3. Schritt: Säurelaugung

Die Magnesiumrückstände wurden mit 3 l Säure wie im Beispiel 1 beschrieben aus dem Material herausgelöst, dekantiert, abgenutscht und mit entmineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen.

20

4. Schritt: Zweite Dotierung zur Erhöhung des Phosphorgehaltes von 100 auf 150 ppm.

Das noch nutschenfeuchte Material wurde mit 50 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt, so daß der P-Gehalt um 50 ppm erhöht wurde. Es wurde bei 45°C getrocknet, <220 μm gesiebt und homogen gemischt. Das Material wurde als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 3.

25

Beispiel 5

30

Als Ausgangsmaterial dient das für Beispiel 1 verwendete Tantal-Primärpulver.

1. Schritt: Chemisch aktivierte Agglomeration

Es wurde ebenso verfahren wie im Beispiel 1 beschrieben. Die Zusammensetzung des erhaltenen Materials war ähnlich (1,2 % O und 151 ppm F).

5 2. Schritt: Erste Dotierung auf 100 ppm Phosphor.

150 g des Materials aus Schritt 1 wurden mit 15 ml Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt, die 1 mg Phosphor pro ml enthielt und bei 45°C getrocknet, <220 µm gesiebt und homogen gemischt.

10 3. Schritt: Reduzierende Agglomeration

150 g des mit 100 ppm P dotierten Materials aus Schritt 2 wurden mit 5,4 g Mg (= 2-fach stöchiometrische Menge) gemischt und apparativ wie in Beispiel 1 desoxidiert, jedoch bei 900°C für 2 Stunden. Nach dem Abkühlen wurde langsames Eindringen von Luft schonend passiviert.

15

4. Schritt: Säurelaugung

Die Magnesiumrückstände wurden mit 0,65 l Säure wie im Beispiel 1 beschrieben herausgelöst, und das Material wurde durch Dekantieren und Abnutschen mit entmineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen.

20

5. Schritt: Zweite Dotierung zur Erhöhung des Phosphorgehaltes von 100 auf 150 ppm.

Das noch nutschenfeuchte Material wurde mit 7,5 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung mit 1 mg P/ml benetzt und bei 45°C getrocknet. Das Material wurde <220 µm gesiebt und homogen gemischt. Es wurde als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 4.

25

Tabelle 1

Elektrischer Test																		
Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Preßdichte 5,0 g/cm ³ Sinterung 1200°C Formierspannung 16 V																		
Bsp.	Fe	Cr	Ni	Na	K	Mg	F	P	C	N	O	BET m ² /g	FSSS (µm)	Schüttgewicht nach Scott (g/Inch ³)	Anodenbruch- festigkeit* (kg)	Sinterdichte (g/cm ³)	Spez. Ladung (µFV/g)	Reststrom (nA/µFV)
1	19	5	13	4	17	n.b.	28	130	65	170	6200	1,84	0,51	16,4	3,25	5,1	100241	4,07
2	24	5	8	3	16	4	12	130	46	159	5630	1,63	0,56	13,0	3,52	4,9	95828	4,05

* bei Preßdichte 5,0 g/cm³, Anodenmasse 0,5 g

Tabelle 2

Bsp.	F	Mg	H	P	N	O	Schütt- gewicht nach Scott (g/Inch ³)	FSSS = 0,50 µm BET (m ² /g)	Anodenbruch- festigkeit* (kg)	Elektrischer Test	
										Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Preßdichte 5,0 g/cm ³ Sinterung 1200°C Formierspannung 16 V	Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Preßdichte 5,0 g/cm ³ Sinterung 1250°C Formierspannung 16 V
3	39	7	240	130	207	0,730	15,5	2,37	4,45	Sinter- dichte (g/cm ³) Spez. Ladung (µFV/g) Reststrom (nA/µFV)	Sinter- dichte (g/cm ³) Spez. Ladung (µFV/g) Reststrom (nA/µFV)
* bei Preßdichte 5,0 g/cm ³ , Anodenmasse 0,5 g											

Tabelle 3

Bsp.	F	Mg	H	P	N	O	Schütt- gewicht nach Scott (g/Inch ³)	FSSS = 0,42 µm BET (m ² /g)	Anodenbruchfes- tigkeit* (kg)	Elektrischer Test	
										Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Preßdichte 5,0 g/cm ³ Sinterung 1200°C Formierspannung 16 V	Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Preßdichte 5,0 g/cm ³ Sinterung 1200°C Formierspannung 16 V
4	67	7	405	140	184	0,745	15	2,17	2,44	Sinter- dichte (g/cm ³) Spez. Ladung (µFV/g) Reststrom (nA/µFV)	Sinter- dichte (g/cm ³) Spez. Ladung (µFV/g) Reststrom (nA/µFV)

* bei Preßdichte 5,0 g/cm³, Anodenmasse 0,5 g

Tabelle 4

Bsp.	F	Mg	H	P	C	N	O	FSSS = 0,58 μm BET (m^2/g)	Anodenbruchfestig- keit* (kg)	Elektrischer Test	Elektrischer Test
5	33	6	145	120	48	252	0,503	1,48	3,03	Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Preßdichte 5,0 g/cm ³ Sinterung 1200°C Formierspannung 16 V Sinter- dichte (g/cm ³) Spez. Ladung/g ($\mu\text{FV/g}$) Reststrom (nA/ μFV)	Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Preß- dichte 5,0 g/cm ³ Sinterung 1250°C Formierspannung 16 V Sinter- dichte (g/cm ³) Spez. Ladung/g ($\mu\text{FV/g}$) Reststrom (nA/ μFV)

* bei Preßdichte 5,0 g/cm³, Anodenmasse 0,5 g

Beispiel 6

Es wurde ein Tantal-Primärpulver wie in Beispiel 4 eingesetzt.

- 5 1. Schritt: Erste Dotierung mit 100 ppm Phosphor
300 g des Tantal-Primärpulvers werden mit 30 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt, die 1 mg Phosphor pro ml enthält. Anschließend wurde bei 45°C getrocknet, <220 µm gesiebt und homogen gemischt.
- 10 2. Schritt: Chemisch aktivierte Agglomeration
300 g des mit 100 ppm P dotierten Primärpulvers wurden mit 6,5 g Magnesiumspänen gemischt und im abgedeckten Tantaltiegel in einer Retorte unter Argonatmosphäre für 2 Stunden auf 850°C gebracht. Nach dem Abkühlen wurde durch langsames Eindringenlassen von Luft eine Passivierung vollzogen.
- 15 3. Schritt: Säurelaugung
Die Magnesiumrückstände wurden aus dem Material mit 0,8 l Säure, enthaltend 8 Gew.-% H₂SO₄ und 1,8 % H₂O₂ herausgelaugt. Nach 10 min Aufrühren des Pulvers in dieser Säure wurde es durch Dekantieren und Abnutschen mit entmineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen.
- 20 4. Schritt: Zweite Dotierung zur Erhöhung des P-Gehaltes um 50 ppm auf 150 ppm
Das noch nutschenfeuchte Material wurde mit 15 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung mit 1 mg P/ml benetzt. Es wurde bei 45°C getrocknet. Das Material
- 25 wurde auf <220 µm gesiebt und homogen gemischt. Das Material wurde als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 5.

Beispiel 7

- 30 300 g des wie in Beispiel 4, Schritt 1 dotierten Materials wurden mit der 2fachen stöchiometrischen Menge an Magnesium (bezogen auf den Sauerstoffgehalt) und 1 % NH₄Cl gemischt und 2 Stunden bei 850°C desoxidiert und nitridiert.

Die Laugung erfolgte mit 0,8 l Säure wie im Beispiel 6. Das säurefrei gewaschene Material wurde bei 45°C getrocknet und danach <220 µm abgesiebt und homogen gemischt. Es wurde als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 5.

5 **Beispiel 8**

300 g des wie in Beispiel 4, Schritt 1, dotierten Materials wurden einer chemisch aktivierten Agglomeration unterzogen, bei der ein noch höherer Stickstoff-Gehalt angestrebt wurde. Dazu wurde das Ta-Pulver mit der 2fachen stöchiometrischen
10 Menge an Magnesium und 6 % NH₄Cl gemischt und 2 Stunden bei 850°C temperaturbehandelt.

Die Laugung erfolgte mit 0,8 l Säure wie im Beispiel 6. Das säurefrei gewaschene Material wurde bei 45°C getrocknet und danach <220 µm abgesiebt und homogen
15 gemischt. Es wurde als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 5.

Tabelle 5

Elektrischer Test Preßdichte 5,0 g/cm³ Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Formierspannung: 16 V															
Gehalt ppm															
Bsp.	Na	K	N	O	P	C	F	Mg	Kongröße µm FSSS	Schütt- gewicht g/inch³	Spez. Oberfläche BET m²/g	Spez. Ladung µFV/g	Reststrom nA/µFV	Spez. Ladung µFV/g	Reststrom nA/µFV
6	3	20	177	6160	130	53	51	7	0,44	15,4	1,82	101.373	1,63	88,197	1,70
7	2	19	2750	5300	130	33	135	90	0,56	15,6	1,54	100.944	0,81	95,067	0,64
8	3	20	11100	5450	120	40	190	61	0,55	14,3	2,01	108.347	1,04	104,531	0,85

Beispiel 9

Als Ausgangsmaterial dient ein Tantal-Primärpulver, das nach dem Rezept von Beispiel 1 durch Reduktion von K_2TaF_7 hergestellt worden ist, es ist auch einer Wäs-
 5 chung mit einer Wachsölung unterzogen worden, die Flußsäure und Wasserstoffper-
 oxid enthält. Eine getrocknete repräsentative Probe des erhaltenen Primärpulvers
 wies folgende Parameter auf:

	Durchschnittliche Korngröße mittels Fisher Sub Sieve Sizer (FSSS)	0,36 μm
10	Spez. Oberfläche nach BET (Quantasorb 3-Punkt-Messung)	2,19 qm/g
	Schüttgewicht	11,2 $g/inch^3$
	Sauerstoff	0,658 %
	Fluor	596 ppm

15 1. Schritt: Naßverdichtung, Trocknung und Zerkleinerung

240 g des noch feuchten Primärpulvers wurden auf einer Porzellanschale unter Um-
 wenden mit einem Löffel und Vibration auf einer Vibrationsplatte mit soviel Wasser
 versetzt, daß eine thixotrope Konsistenz der Masse zustande kam. Um eine Ver-
 gleichmäßigung dieser Beschaffenheit zu bewirken, wurde die Schale mit dem Mate-
 20 rial 3 min den Vibrationen ausgesetzt. Anschließend wurde das Material auf der
 Schale, auf der es sich breitgelaufen befand, bei 45°C im Umlufttrockenschrank scho-
 nend getrocknet. Das verdichtete und getrocknete Primärpulver lag in Form schwerer,
 relativ fester grober Schollen vor. Diese wurden vorsichtig durch ein 400 μm -Sieb
 gedrückt.

25

2. Schritt: Chemisch aktivierte Agglomeration

Das verdichtete und <400 μm gekörnte Primärpulver wurde in einem Tantal-ausge-
 kleideten Stahlschiffchen in einer Schichthöhe von 25 mm in einem Rohr aus tempera-
 turbeständigem Stahl untergebracht, und wie im Beispiel 1 beschrieben, bei 950°C 1
 30 Stunde lang mit Wasserstoff entfluoridiert und mit Luft passiviert.

3. Schritt: Zerkleinerung

Das so erhaltene Primärpulver wurde über ein 400 µm-Sieb passiert, wobei sich größer gewachsene Aggregate leicht auf die Körnung <400 µm zerdrücken ließen. Der Sauerstoff-Gehalt betrug 1,1 %.

5

4. Schritt: Dotierung

Es lagen 180 g des Materials aus Schritt 3 mit der Körnung <400 µm vor. Um diese auf 150 ppm Phosphor zu dotieren, wurden sie mit 27 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt, die 1 mg Phosphor pro ml enthält. Anschließend wurde bei 45°C getrocknet, <400 µm gesiebt und homogen gemischt.

10

5. Schritt: Reduzierende Agglomerierung

Die 180 g des dotierten Primärpulvers wurden mit 5,94 g Magnesiumspänen (= 2fach stöch. Menge) gemischt und im abgedeckten Tantaliegel in einer Retorte unter Argonatmosphäre für 2 Stunden auf 800°C gebracht. Nach dem Abkühlen wurde durch langsames Eindringenlassen von Luft die Passivierung vollzogen.

15

6. Schritt: Säurelaugung

Die Magnesiumrückstände werden aus dem Material mit 0,7 l Säure, enthaltend 8 Gew.-% H₂SO₄ und 1,8 Gew.-% H₂O₂ herausgelaugt. Nach 10 min Aufrühren des Pulvers in dieser Säure wurde das Material durch Dekantieren und Abnutschen mit entmineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen. Das Material wurde <400 µm gesiebt und homogen gemischt und als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 6.

20

Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme des Pulvers in 2 Vergrößerungen. Die visuell ermittelte Primärkorngröße liegt bei etwa 200 nm. Der D-50-Wert nach Mastersizer beträgt 164 µm. Nach 5-minütiger Ultraschallbehandlung beträgt der D-50-Wert noch 11,3 µm.

25

30 Beispiel 10

Als Ausgangsmaterial dient wieder ein Tantal-Primärpulver, das nach dem Rezept von Beispiel 1 aus K₂TaF₇ hergestellt worden ist. Die abschließende Waschung wurde

nur mit Wasserstoffperoxid-haltigem Wasser durchgeführt. Die wichtigsten Daten dieses Primärpulvers sind an einer getrockneten repräsentativen Probe bestimmt worden:

5	Durchschnittliche Korngröße mittels Fisher Sub Sieve Sizer (FSSS)	0,36 µm
	Spez. Oberfläche nach BET (Quantasorb 3-Punkt-Messung)	2,45 m/g
	Schüttgewicht	11,6 g/inch ³
	Sauerstoff	0,794 %
	Fluor	215 ppm

10

1. Schritt: Naßverdichtung, Trocknung und Zerkleinerung

350 g des noch feuchten Primärpulvers wurden wie im Beispiel 9 mit weiterem Wasser unter Vibration zu einer Masse mit thixotroper Konsistenz verwandelt. Nach dem schonenden Trocknen bei 45°C lag das Material in Form schwerer, relativ fester Schollen vor. Diese wurden nur manuell zu zentimetergroßen Stücken zerbröckelt.

15

2. Schritt: Chemisch aktivierte Agglomeration

Das verdichtete stückige Primärpulver wurde wie im Beispiel 9 mit Wasserstoff entfluoridiert und mit Luft passiviert.

20

3. Schritt: Zerkleinerung

Das aus Schritt 2 erhaltene Material wurde mit einer Labor-Schlagmühle bei niedriger Drehzahl und unter Argonspülung schonend auf die >Körnung <400 µm gemahlen. Der Sauerstoff-Gehalt wurde zu 1,4 % bestimmt.

25

4. Schritt: Dotierung

260 g des aus Schritt 3 erhaltenen Materials mit der Körnung <400 µm wurden auf 150 ppm Phosphor dotieren, indem es mit 39 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt wurde, die 1 mg Phosphor pro ml enthält. Anschließend wurde bei 45°C getrocknet, <400 µm gesiebt und homogen gemischt.

30

5. Schritt: Reduzierende Agglomeration

Die 260 g dotiertes Primärpulver wurden mit 10,9 g Magnesiumspänen (= 2fach stöch. Menge) gemischt und im abgedeckten Tantaltiegel in einer Retorte unter Argonatmosphäre für 2 Stunden auf 800°C gebracht und nach dem Erkalten allmählichen Luftzutritt passiviert.

5

6. Schritt: Säurelaugung

Die Magnesiumrückstände werden aus dem Material mit 1,1 l Säure, enthaltend 8 Gew.-% H_2SO_4 und 1,8 Gew.-% H_2O_2 herausgelaugt. Nach 10 min Aufrühren des Pulvers in dieser Säure wird das Material durch Dekantieren und Abnutschen mit entmineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen. Das Material wird <400 µm gesiebt und homogen gemischt und als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 6.

10

Beispiel 11

15 1. Schritt: Naßverdichtung mit Dotierung, Trocknung und Zerkleinerung

Von dem im Beispiel 10 verwendeten Primärpulver wurde nun 200 g in getrockneter Form eingesetzt und mit 150 ppm Phosphor dotiert, indem die Pulvermenge auf einer Porzellanschale mit 30 ml einer Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung benetzt wurde, die 1 mg Phosphor pro ml enthält. Dann wurde solange portionsweise weiteres Wasser unter Rühren und Vibration zugesetzt, bis die Masse einen thixotropen Zustand annahm. Das Material wurde in der Schale in der es angeteigt worden war, bei 45°C getrocknet und die gebildeten relativ festen Schollen wurden von Hand in zentimetergroße Stücke zerbrochen.

20

25 2. Schritt: Chemisch aktivierte Agglomeration

Das dotierte und verdichtete stückige Primärpulver wurde wie im Beispiel 9 mit Wasserstoff behandelt und mit Luft passiviert.

3. Schritt: Zerkleinerung

30 Das aus Schritt 2 erhaltene Material wurde wie im Beispiel 9 mit einer Laborschlagmühle auf die Körnung <400 µm gemahlen. Das Material wies folgende Daten auf:

Schüttgewicht	28 g/inch ³
Spez. Oberfläche nach BET (Quantasorb 3-Punkt-Messung)	2,27 m ² /g
Sauerstoff	1,3 %
Fluor	70 ppm

5

4. Schritt: Reduzierende Agglomeration

180 g des aus Schritt 3 erhaltenen Materials mit der Körnung <400µm wurden mit 7,02 g Magnesiumspänen (= 2fach stöch. Menge) gemischt wie im Beispiel 6 bei 800°C 2 Stunden lang desoxidiert und passiviert.

10

5. Schritt: Säurelaugung

Die Magnesiumrückstände werden aus dem Material mit 1,1 l Säure, enthaltend 8 Gew.-% H₂SO₄ und 1,8 Gew.-% H₂O₂ nach der im Beispiel 6 beschriebenen Verfahrensweise herausgelaugt. Danach wird das Material neutral gewaschen. Es wird <400 µm gesiebt, homogen gemischt und als Kondensatorpulver getestet: Tabelle 6.

15

Tabelle 6

Elektrischer Test Anodenmasse: 0,05 g Sinterzeit: 10 min Preßdichte 5,0 g/cm ³ Sinterung 1200°C Formierspannung 16 V														
Bsp.	F	Mg	H	P	C	N	O %	Schütt-gewicht nach Scott (g/Inch ³)	BET (m ² /g)	Fließfähigkeit* (g/sec)	Anodenbruch- festigkeit** (kg)	Sinterdichte (g/cm ³)	Spez. Ladung/g (μFV/g)	Reststrom nA/μFV)
9	24	5	360	140	55	193	0,75	20,5	2,23	0,6	3,2	4,6	111795	1,01
10	29	5	479	140	55	157	0,93	19,8	2,85	0,53	2,6	5,3	120292	1,83
11	22	4	269	155	36	205	0,74	27,3	2,26	0,96	1,6	5,5	109128	1,78

* aus einem vibrierten Trichter mit einem Öffnungswinkel von 60° und einem Auslaß mit 3,90 mm Durchmesser

** bei Preßdichte 5,0 g/cm³, Anodenmasse 0,5 g

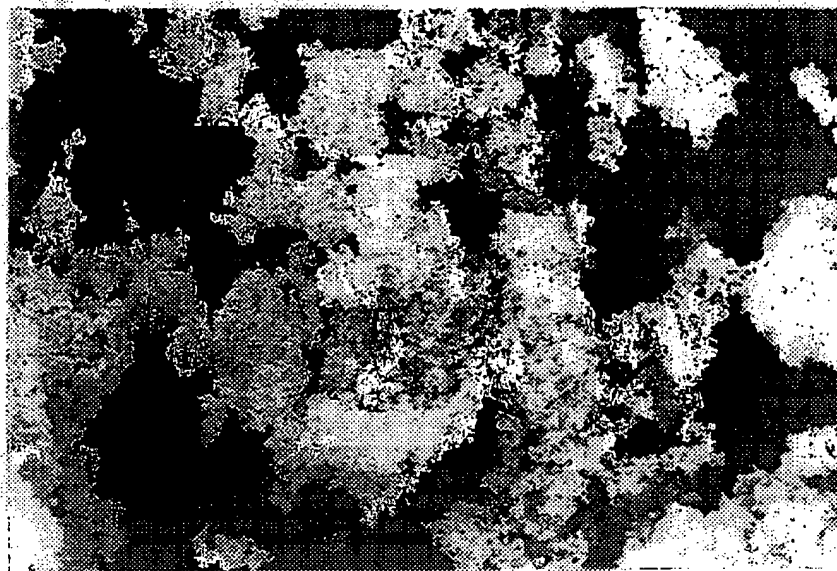
Patentansprüche

1. Alkali- und fluorarme Tantalpulver mit einer nach FSSS bestimmten Teilchengröße von 0,35 bis 1 μm und einer spezifischen Oberfläche nach BET von 1,4 bis 3 m^2/g .
5
2. Alkali- und fluorarme Tantalpulver mit einer visuell aus REM-Aufnahmen bestimmten Primärteilchengröße von 100 bis 400 nm und einer durch Versinterung der Primärteilchen definierten Sekundärteilchengröße von oberhalb 5 μm bestimmt als D-50-Wert nach Mastersizer.
10
3. Tantalpulver, gekennzeichnet dadurch, daß aus ihnen durch Versinterung bei 1 200°C über 10 min und Formierung bei 16 V Kondensatoren mit einer spezifischen Ladung von 80 000 bis 120 000 $\mu\text{FV/g}$ bei einem Reststrom von weniger als 5 $\text{na}/\mu\text{FV}$ erhältlich sind.
15
4. Tantalpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einem Phosphorgehalt von 50 bis 500 ppm.
- 20 5. Tantalpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit einem Stickstoffgehalt von 30 bis 15 000 ppm.
6. Verfahren zur Herstellung von Tantalpulvern nach einem der Ansprüche 1 bis 5 aus durch Reduktion von Kaliumheptafluorotantalat mittels Natrium in einer Inertsalzschmelze gewonnenen Rohtantalpulver mit einer Primärteilchengröße von 100 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohtantalpulver in Gegenwart von Wasserstoff bei einer Temperatur von 600 bis 950°C reduzierend agglomeriert wird.
25
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff als Wasserstoffatmosphäre oder in Form von Wasserstoff absplattendenden Verbindungen bereit gestellt wird.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Tantalpulver ein- oder mehrstufig, insbesondere 2-stufig, mit Phosphor- oder Phosphorverbindungen versetzt wird und anschließend bei Temperaturen von 800 bis 870°C desoxidierend in Gegenwart von Magnesiumspänen behandelt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohtantalspulver vor der reduzierenden Agglomeration durch Aufschlämmung in Wasser oder einer Phosphorsalzlösung naßverdichtet und getrocknet wird.
10. Tantalnoden für Kondensatoren hergestellt aus Tantalpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
11. Kondensatoren enthaltend Tantalnoden nach Anspruch 10.

„1/2“

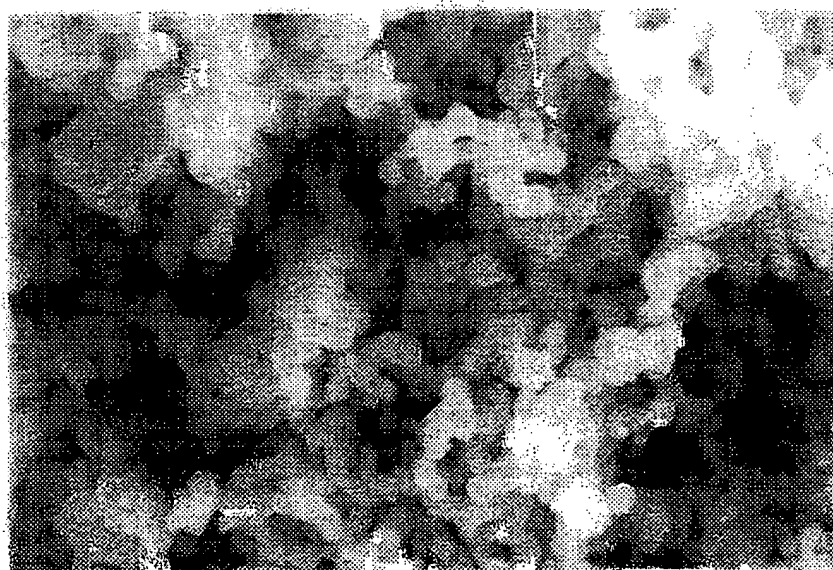
Fig. 1



00002147

5µm

HCST



00002149

500nm

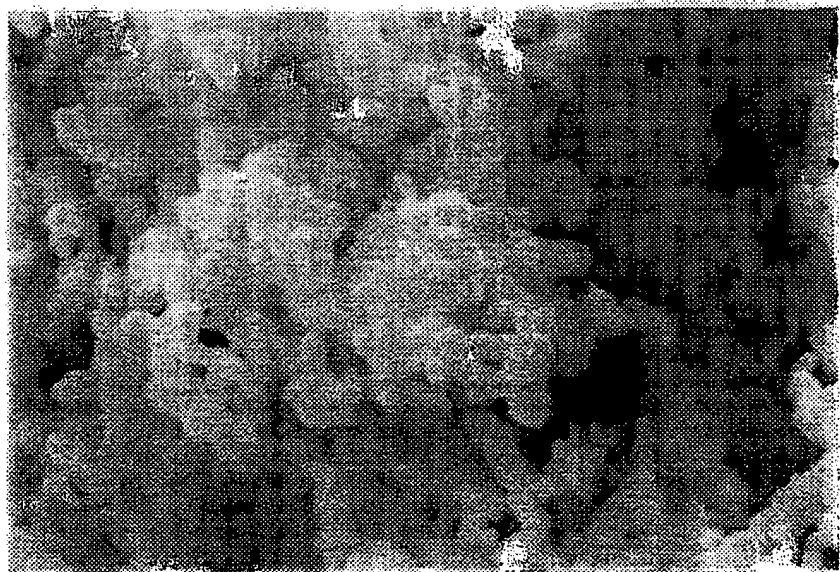
HCST

„ 2 / 2 “

Fig. 2



00002004 — 5 μm HCST



00002006 — 500 nm HCST

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C22C1/04 H01G9/042

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C22C H01G B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 36 013 A (STARCK VTECH LTD) 4 April 1996 cited in the application	1-4
A	see page 3, line 40 - line 51; table 1 ---	8-11
X	EP 0 347 668 A (STARCK HERMANN C FA) 27 December 1989	1,2,5
A	see page 3, line 34 - page 4, line 3; claims 1-8; tables 1,3 ---	6
X	US 4 740 238 A (SCHIELE EDWARD K) 26 April 1988	1,2
A	see column 1, line 61 - column 2, line 51; claim 2; tables 1,2 ---	8-11
X	DE 38 40 361 A (CABOT CORP) 8 June 1989 see page 4, line 63 - page 5, line 5 see page 6, line 50 - line 65 ---	6-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 1998

Date of mailing of the international search report

16/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schruers, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00699

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 645 533 A (IZUMI TOMOO) 24 February 1987 see column 2, line 57 - column 3, line 10; claim 1</p> <p>-----</p>	6-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00699

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19536013 A	04-04-1996	JP 8097096 A	12-04-1996
		CN 1123206 A	29-05-1996
		US 5605561 A	25-02-1997
EP 0347668 A	27-12-1989	DE 3820960 A	28-12-1989
		JP 2038501 A	07-02-1990
		KR 9701559 B	11-02-1997
		US 4954169 A	04-09-1990
US 4740238 A	26-04-1988	DE 3873951 A	01-10-1992
		EP 0284738 A	05-10-1988
		JP 63238203 A	04-10-1988
DE 3840361 A	08-06-1989	US 4940490 A	10-07-1990
		CA 1335334 A	25-04-1995
		FR 2625122 A	30-06-1989
		GB 2212817 A, B	02-08-1989
		JP 2125804 A	14-05-1990
		JP 2713365 B	16-02-1998
		US 5580367 A	03-12-1996
		US 5211741 A	18-05-1993
		US 5261942 A	16-11-1993
US 4645533 A	24-02-1987	JP 1405985 C	27-10-1987
		JP 60149706 A	07-08-1985
		JP 62016242 B	11-04-1987
		DE 3501591 A	18-07-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In utionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00699

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C22C1/04 H01G9/042

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C22C H01G B22F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 36 013 A (STARCK VTECH LTD) 4. April 1996 in der Anmeldung erwähnt	1-4
A	siehe Seite 3, Zeile 40 - Zeile 51; Tabelle 1	8-11
X	EP 0 347 668 A (STARCK HERMANN C FA) 27. Dezember 1989	1, 2, 5
A	siehe Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 3; Ansprüche 1-8; Tabellen 1, 3	6
X	US 4 740 238 A (SCHIELE EDWARD K) 26. April 1988	1, 2
A	siehe Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 51; Anspruch 2; Tabellen 1, 2	8-11

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schruers, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 38 40 361 A (CABOT CORP) 8.Juni 1989 siehe Seite 4, Zeile 63 - Seite 5, Zeile 5 siehe Seite 6, Zeile 50 - Zeile 65 ---	6-11
A	US 4 645 533 A (IZUMI TOMOO) 24.Februar 1987 siehe Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 10; Anspruch 1 -----	6-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19536013 A	04-04-1996	JP 8097096 A	12-04-1996
		CN 1123206 A	29-05-1996
		US 5605561 A	25-02-1997
EP 0347668 A	27-12-1989	DE 3820960 A	28-12-1989
		JP 2038501 A	07-02-1990
		KR 9701559 B	11-02-1997
		US 4954169 A	04-09-1990
US 4740238 A	26-04-1988	DE 3873951 A	01-10-1992
		EP 0284738 A	05-10-1988
		JP 63238203 A	04-10-1988
DE 3840361 A	08-06-1989	US 4940490 A	10-07-1990
		CA 1335334 A	25-04-1995
		FR 2625122 A	30-06-1989
		GB 2212817 A, B	02-08-1989
		JP 2125804 A	14-05-1990
		JP 2713365 B	16-02-1998
		US 5580367 A	03-12-1996
		US 5211741 A	18-05-1993
		US 5261942 A	16-11-1993
US 4645533 A	24-02-1987	JP 1405985 C	27-10-1987
		JP 60149706 A	07-08-1985
		JP 62016242 B	11-04-1987
		DE 3501591 A	18-07-1985

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.